

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06049394 A**

(43) Date of publication of application: **22 . 02 . 94**

(51) Int. Cl

**C09D 5/24
H01B 1/22
// H01B 5/14**

(21) Application number: **04202329**

(22) Date of filing: **29 . 07 . 92**

(71) Applicant: **SEKISUI CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **KOIDE YUJI**

**(54) PRODUCTION OF TRANSPARENT
SOLVENT-BASED ANTISTATIC COATING
MATERIAL**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a solvent-based coating material excellent in transparency and antistatic function and storable for a long time, by mixing a surfactant and/or a coupling agent, an org. solvent, a fine conductive powder comprising tin oxide and/or indium oxide as the main component, and a transparent binder resin in a specific manner.

CONSTITUTION: A surfactant and/or a coupling agent is mixed with an org. solvent. The resulting mixture is

mixed with a fine conductive powder comprising tin oxide and/or indium oxide as the main component and having an average particle size of at most 0.2μm. The resulting mixture is mixed with a transparent binder resin having hydroxyl groups to obtain a desired coating material contg. 100 pts.wt. binder resin, 100-350 pts.wt. fine conductive powder, and 2-10wt.%, based on the total amt. of the coating material, surfactant and coupling agent. The coating material is suitably used for destatization of a floor material and a wall material in a semiconductor factory, a semiconductor wafer container, a clean room, etc.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-49394

(43)公開日 平成6年(1994)2月22日

(51)Int.Cl.⁵
C 0 9 D 5/24
H 0 1 B 1/22
// H 0 1 B 5/14

識別記号 P QW
D 7244-5G
A

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全5頁)

(21)出願番号 特願平4-202329

(22)出願日 平成4年(1992)7月29日

(71)出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72)発明者 小出 雄次

滋賀県栗太郡栗東町下戸山1139-14

(54)【発明の名称】 帯電防止性溶剤型透明塗料の製造方法

(57)【要約】

【目的】 透明性と帯電防止機能に優れ、長期保存が可能な帯電防止性溶剤型透明塗料の製造方法を提供する。

【構成】 ポールミルに、先ず、メチルエチルケトン200重量部、シクロヘキサン1000重量部を入れ、これに非イオン系の界面活性剤（ポリオキシエチレンドデシルアルコールエーテル）45重量部（全塗料の3重量%）を混合溶解させ、次に、平均粒径0.1ミクロンの酸化錫を主成分とする粉末（T-1：三菱マテリアル社製）200重量部を混合分散させ、その後、ポリビニルブチラール樹脂（エスレックE-HA：積水化学社製）100重量部を混合溶解させて、目的の塗料を製造する。この塗料を透明なポリエスチルフィルム（PE T）上に厚さ1μmに塗布する。このフィルムの表面抵抗率は $1 \times 10^6 \Omega/\square$ 、全光線透過率は88%で、塗料は2箇月静置しても粒子の分離沈降はない。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 界面活性剤又は／及びカップリング剤を有機溶剤と混合し、次に、酸化錫又は／及び酸化インジウムを主成分とし、平均粒径が $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下の導電性微粉末導電性微粉末を混合し、その後、水酸基を有する透明なバインダー樹脂を混合し、バインダー樹脂100重量部に対して導電性微粉末が100～350重量部含有され、塗料全量に対して界面活性剤又は／及びカップリング剤が2～10重量%含有された塗料を得ることを特徴とする帶電防止性溶剤型透明塗料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、塗膜が透明で、しかも帶電防止機能を有する帶電防止性溶剤型透明塗料の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体製造工場の床材や壁材、半導体ウエハー保存容器、クリーンルーム等には、内部を透視することができ、しかも帶電防止機能を有する透明材料が使用されている。

【0003】 このような帶電防止性の透明材料は、通常の透明材料の表面に、帶電防止性溶剤型透明塗料による塗膜を形成させることにより得ることができる。

【0004】 この種の塗料として、透明なバインダー樹脂を有機溶剤に溶解させ、これに平均粒径が $0.2\text{ }\mu\text{m}$ の酸化錫又は酸化インジウムを主成分とする導電性微粉末を混合した溶剤型塗料が知られている。

【0005】 また、導電性微粉末の分散性を向上させるために、界面活性剤やカップリング剤を使用することも知られている（例えば、特開昭61-57660号公報、特公昭61-9343号公報、特公平2-19150号公報参照）。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、上記従来公知の方法で得られる帶電防止性溶剤型透明塗料にあっては、導電性微粉末を高度に分散させることが困難で、分散不良により導電性微粉末が二次凝集して大きな粒子となって塗料中に沈降してゲル化する。

【0007】 そのため、長期保存ができないという問題がある。また、得られる塗膜は、透明性の点でも充分に満足のいくものではない。

【0008】 この発明は、上記の問題を解決するもので、その目的とするところは、透明性と帶電防止機能に優れ、長期保存が可能な帶電防止性溶剤型透明塗料の製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するため、この発明では、先ず、界面活性剤又は／及びカップリング剤を有機溶剤と混合し、次に、酸化錫又は／及び酸化インジウムを主成分とし、平均粒径が $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以

下の導電性微粉末導電性微粉末を混合し、その後、水酸基を有する透明なバインダー樹脂を混合する。

【0010】 こうして、バインダー樹脂100重量部に対して導電性微粉末が100～350重量部含有され、塗料全量に対して界面活性剤又は／及びカップリング剤が2～10重量%含有された帶電防止性溶剤型透明塗料を製造する。

【0011】 以下に、これを詳細に説明する。この発明では、先ず、界面活性剤又は／及びカップリング剤を有機溶剤と混合する。界面活性剤又はカップリング剤のいずれか一方を単独で用いてもよく、両方を混合して用いてよい。

【0012】 界面活性剤としては、陰イオン系、陽イオン系、両性イオン系、非イオン系、その他フッ素系など、いずれも使用可能であるが、特に非イオン系の界面活性剤は、親水基である水酸基の数を多く調節することが可能で、しかも気泡の発生が極めて少なく好適である。

【0013】 非イオン系の界面活性剤としては、ポリオキシエチレンデシルアルコールエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート等が挙げられる。

【0014】 カップリング剤としては、シラン系、チタン系、アルミニウム系、その他ジルコニウム系、マグネシウム系などいずれも使用可能である。

【0015】 これ等の界面活性剤又は／及びカップリング剤は、塗料全量に対して2～10重量%、好ましくは3～5重量%の割合で含有されるように混合され、均一に溶解される。

【0016】 なお、界面活性剤又は／及びカップリング剤を有機溶剤と混合するには、界面活性剤又は／及びカップリング剤に有機溶剤を加えて混合してもよく、逆に有機溶剤に界面活性剤又は／及びカップリング剤を加えて混合してもよい。

【0017】 界面活性剤又は／及びカップリング剤の含有量が、塗料全量に対して2重量%未満の場合は、導電性微粉末の分散性が充分でなく、導電性微粉末が短期間で塗料中に沈降してゲル化し、また充分な透明性を有する塗膜が得られない。

【0018】 逆に、界面活性剤又は／及びカップリング剤の含有量が、塗料全量に対して10重量%を越えると、この場合も、導電性微粉末が短期間で塗料中に沈降しやすくなり、また塗膜の帶電防止機能も低下し、さらに塗料の原料コストも高くなる。

【0019】 使用する有機溶剤は、バインダー樹脂、界面活性剤、カップリング剤を溶解させることができればよく、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、トルエン、酢酸エチル、イソプロパノール、n-ブタノール等

の中から一種以上が選定される。

【0020】このような有機溶剤の量は、公知の溶剤型塗料に用いられている量でよく、特に限定されないが、一般に、塗料全量に対して40～60重量%の割合で含有されるように使用される。

【0021】次に、導電性微粉末を混合する。導電性微粉末としては、酸化錫又は／及び酸化インジウムを主成分とし、その平均粒径は0.2μm以下、好ましくは0.1μm以下のものを用いる。平均粒径が0.2μmを越えると、可視光の散乱が多くなり、塗膜の透明性が低下する。

【0022】酸化錫又は酸化インジウムのいずれか一方を単独で用いてもよく、両方を混合して用いてもよい。また、酸化錫又は酸化インジウムには、導電性を高めるために、アンチモン、錫、リン、亜鉛、フッ素などの元素が少量、例えば0.1～20重量%程度含有されていてよい。

【0023】塗膜の優れた透明性と帶電防止機能を確保するうえで、この導電性微粉末は、水酸基を有する透明なバインダー樹脂100重量部に対して、100～350重量部、好ましくは120～300重量部の割合で含有されるように混合され、分散される。

【0024】導電性微粉末の含有量が100重量部未満であると、塗料中での分散度合いが充分であっても、充分な帶電防止機能を有する塗膜が得られない。逆に、導電性微粉末の含有量が350重量部を越えると、塗料中での分散が悪くなり、充分な透明性を有する塗膜が得られない。

【0025】その後、水酸基を有する透明なバインダー樹脂を混合する。水酸基を有する樹脂としては、ポリビニルブチラール等のポリビニルアセタール樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂を鹹化して得られるポリビニルアルコール、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等の水酸基を有するモノマーと他のモノマーとの共重合体、水酸基含有の熱可塑性ポリエステル等が好適である。

【0026】なお、この発明では、この発明の目的が達成される範囲内で、必要に応じて、紫外線吸収剤、透明着色剤、コロイダルシリカ等の平均粒径が0.1μm以下の導電性を持たないコロイド粒子からなる充填剤、その他の塗料添加剤を混合することができる。このような塗料添加剤の混合順序は、限定されない。

【0027】上述の各材料を混合して塗料の製造するには、一般に、ボールミル、サンドミル、高速回転攪拌器、三本ロール等の混合装置が使用される。

【0028】こうして、帶電防止性透明塗料が得られる。この塗料は、スプレー法、ロールコート法、バーヨート法、スプレー法、デッピング法などの一般的な塗布方法により、帶電防止を施す対象物、例えば、塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂、スチレン樹脂、ポリカーボネー

ト樹脂、ポリエステル樹脂等からなる透明な板、容器等の表面に塗布し乾燥される。

【0029】このようにして、上記の透明な板、容器等の表面に帶電防止性の透明塗膜が形成され、透明な板、容器等が帶電防止される。

【0030】

【作用】バインダー樹脂として、水酸基を有する樹脂を用いると、この水酸基は酸化錫又は／及び酸化インジウムを主成分とする導電性微粉末との親和性が良好であるため、導電性微粉末の分散性向上に寄与する。しかも、この水酸基は親水性があるので、帶電防止性向上に寄与する。

【0031】また、界面活性剤又は／及びカップリング剤は、親水基と親油基を持つので、水酸基を有する樹脂及び上記導電性微粉末との親和性が良好で、導電性微粉末の一次粒子の表面に界面活性剤又は／及びカップリング剤の膜が形成され、それにより、粒子の二次凝集が防止され、導電性微粉末が塗料中に効果的に分散される。しかも、親水基が帶電防止性の向上にも寄与する。

【0032】そして、このような各種の配合材料を、前述のような特定の順序で混合すると、導電性微粉末が塗料中に、より一層効果的に分散される。

【0033】

【実施例】以下、この発明の代表的な実施例を挙げ、これと対比される比較例と併せて説明する。

実施例1

ボールミルを用意し、このボールミルに、先ず、メチルエチルケトン200重量部とシクロヘキサン1000重量部を入れ、これに非イオン系の界面活性剤（ポリオキシエチレンデシルアルコールエーテル）45重量部（塗料全量の3重量%）を混合し均一に溶解させた。

【0034】次に、平均粒径0.1ミクロンの酸化錫を主成分とする導電性微粉末（T-1：三菱マテリアル社製）200重量部を混合し均一に分散させた。

【0035】その後、ポリビニルブチラール樹脂（エスレックE-HA：積水化学社製）100重量部を混合し均一に溶解させた。混合時間は、全部で48時間であった。こうして、帶電防止性溶剤型透明塗料を製造した。

【0036】この塗料をバーコーター（#6）で透明なポリエステルフィルム（P E T）上に塗布し室温で1時間乾燥して、厚さ1ミクロンの透明な塗膜をポリエステルフィルム上に形成して、ポリエステルフィルムの帶電防止処理を行った。

【0037】この帶電防止処理ポリエステルフィルムについて、ASTM D 257の試験法に準拠して表面抵抗率（Ω／□）を測定した。また、ASTM D 1003の試験法に準拠して全光線透過率を測定した。

【0038】なお、帶電防止処理をする前の上記ポリエステルフィルム（P E T）の表面抵抗率は 1×10^{14} （Ω／□）、全光線透過率は92%である。

【0039】また、導電性微粉末の分散性を評価するために、前記塗料を透明なガラス瓶に入れ室内に静置し、期間の経過とともに塗料の分離、沈降状態を目視で観察した。その評価は、2箇月以上分離しないものを○、2週間以内で分離するものを△、7日以内で分離するものを×で示した。

【0040】さらに、前記塗料の一滴を透明なガラス板に滴下し、その上に透明なガラス板を載せて、導電性微粉末の凝集状態を顕微鏡で観察した。その評価は、二次凝集が極めて少ないものを○、二次凝集が少ないものを△、二次凝集が多いものを×で示した。以上の結果をまとめて表1に示す。

【0041】比較例1

実施例1において、先ず、有機溶剤と界面活性剤とを混合して均一に溶解し、次に、樹脂を混合して均一溶解し、その後、導電性微粉末を混合して均一に分散させた。それ以外は、実施例1と同様に行った。その結果をまとめて表1に示す。

*

* 【0042】比較例2

実施例1において、先ず、有機溶剤と樹脂とを混合して均一に溶解し、次に、界面活性剤を混合して均一に溶解し、その後、導電性微粉末を混合して均一に分散させた。それ以外は、実施例1と同様に行った。その結果をまとめて表1に示す。

【0043】比較例3

実施例1において、有機溶剤と樹脂と導電性微粉末と界面活性剤とを、一括して均一に混合した。それ以外は、10 実施例1と同様に行った。その結果をまとめて表1に示す。

【0044】比較例4

実施例1において、界面活性剤を全く配合しなかった。それ以外は、実施例1と同様に行った。その結果をまとめて表1に示す。

【0045】

【表1】

実施例	比較例				
	1	1	2	3	4
有機溶剤 ・メチルエチカルケトン(200重量部) 界面活性剤 ・シリカシエチレンドシル 導電性微粉末 ・アルミニウム(45重量部) 導電性微粉末含有 ・アンチモン 酸化錫(200重量部) 水酸基含有樹脂 ・シリコンブチラール(100重量部)	1番目 2番目 3番目 4番目	1番目 2番目 3番目 4番目	1番目 3番目 4番目 2番目	(一) 括 混 合	1番目 — —
塗料材料の混合順序	1番目 2番目 3番目 4番目	2番目 3番目 4番目 1番目	2番目 3番目 4番目 1番目	3番目 4番目 △ ○	1番目 — — —
導電性 ・表面抵抗率 (Ω/\square) 透明性 ・全光線透過率 (%) 塗料の分散性 ・塗料を室内静置後に 目視(○、△、×) 導電性 ・粉末の凝聚状態 塗料をガラス板に接み 顕微鏡で観察(○、△、×)	1×10^6 88 ○	2×10^6 86 ×	2×10^6 86 ×	1×10^6 87 △	1×10^6 80 ×
塗料の性能					

【0046】

【発明の効果】 上述の通り、この発明の帯電防止性溶剤型透明塗料の製造方法は、界面活性剤又は／及びカップリング剤を有機溶剤と混合し、次に、酸化錫又は／及び酸化インジウムを主成分とし、平均粒径が0.2μm以下の導電性微粉末導電性微粉末を混合し、その後、水酸基を有する透明なバインダー樹脂を混合し、バインダー樹脂100重量部に対して導電性微粉末が100～350重量部含有され、塗料全量に対して界面活性剤又は／＊

* 及びカップリング剤が2～10重量%含有された塗料を得るのもので、これ等の各材料を特定の順序で混合したこととその量的効果とが相まって寄与し、それにより、透明性と帯電防止機能に優れ、長期保存が可能な塗料が得られる。また、耐久性も優れている。

【0047】したがって、この発明方法で得られる帯電防止性溶剤型透明塗料は、半導体製造工場の床材や壁材、半導体ウェハー保存容器、クリーンルーム等の帯電防止に好適に使用される。